

PRODUCTION OF CRYSTALLIZED GLASS HAVING NEGATIVE THERMAL EXPANSION COEFFICIENT

Publication number: JP63201034 (A)

Also published as:

Publication date: 1988-08-19

 JP4032020 (B)Inventor(s): JINNAI KAZUHIKO; TATEYAMA HIROSHI; KIMURA KUNIO;
IUCHI MASAKATSU; HAMAZAKI HIRONORI JP1776429 (C)

Applicant(s): AGENCY IND SCIENCE TECHN; IJII SHUGEIZO CO LTD

Classification:

- International: C03C6/02; C03B32/00; C03B32/02; C03C10/12; C03C6/00;
C03B32/00; C03C10/00; (IPC1-7): C03B32/00; C03C6/02;
C03C10/12

- European:

Application number: JP19870029416 19870210

Priority number(s): JP19870029416 19870210

Abstract of JP 63201034 (A)

PURPOSE: To produce the title crystallized glass having a negative thermal expansion coefficient by mixing the specified amounts of Al₂O₃ powder and Li₂O powder into volcanic vitreous deposit powder, heating and melting the powder, relieving the stress, further reheating the material under specified conditions, and annealing it. CONSTITUTION: From 14-30wt.% Al₂O₃ powder and 7-15wt.% Li₂O powder are added to the powder of SHIRASU (white sandy deposit) as the volcanic vitreous deposit powder, and mixed. The mixed powder is heated at 1,600 deg.C for 1hr in an electric furnace, and melted to form cullet. The cullet is crushed, and reheated in the electric furnace at 1,600 deg.C for 1hr. The stress is then relieved, and the melt is annealed. The obtained glass is kept at 500-800 deg.C for 12-24hr and then annealed, and the crystallized glass having a negative thermal expansion coefficient is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-201034

⑬ Int.Cl.

C 03 C 6/02
C 03 B 32/00
C 03 C 10/12

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月19日

6570-4G
6570-4G
6570-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスの製造法

⑮ 特 願 昭62-29416

⑯ 出 願 昭62(1987)2月10日

⑰ 発明者 陣 内 和 彦 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験所内

⑰ 発明者 立 山 博 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験所内

⑰ 発明者 木 村 邦 夫 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験所内

⑰ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑰ 出願人 株式会社 伊地知種飼 場 鹿児島県鹿児島市照国町6番22号

⑰ 復代理人 弁理士 有吉 教晴

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスの製造法

2. 特許請求の範囲

1. Al_2O_3 粉末14~30重量%、 Li_2O 粉末7~15重量%、残部火山ガラス質堆積物粉末からなる配合の混合粉末を、加熱溶融した後、歪除去処理を施し、更に550~800°Cの温度下で12~24時間再加熱した後徐冷することを特徴とする負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は天然に大量に存在し、現在あまり多くは利用されていないシラスをはじめとする火山ガラス質堆積物を有効利用し、負の熱膨張係数を有するガラスを製造する方法に関し、本発明で得られるガラスは、その粉末を通常の正の熱膨脹係数を有するガラスあるいはセラミック粉末等と適量混合し、加熱焼結して無膨脹焼結体を得る、又はそれ単味で加熱した際に収縮する事が望まれる部

材を得る等従来のガラスが具備していなかった斬新な用途に活用出来るものである。

<従来の技術>

火山ガラス質堆積物は SiO_2 を主成分として約70重量%、その他に Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 等を含む一種のけい酸塩であり、我が国に広く分布しており、その利用方法も多く研究されている。例えば南九州に広く分布する火山ガラス質堆積物の一種であるシラスの利用方法の一つとしてガラスへの応用があり、特公昭52-17338号公報で示される様な方法が提案されている。この特公昭52-17338号公報で示されるのは、シラスに対して CaO 、 ZrO_2 及び ZnO を添加して、耐アルカリ性に富んだガラスを製造しようとする方法である。

本発明者等も先に、火山ガラス質堆積物に対し添加する物質の量や熱処理条件を適宜調整する事で強度が大なるガラスの製造方法を開発、特許出願をなした(特願昭80-286651号)。

ところでこれらのガラスは全て熱膨脹係数は正であり、熱膨脹係数が約 $80 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 位の大きな

値を示すガラス強度が大で、熱膨張係数の大きさと強度とは正比例する傾向にある事が判った。

しかるに耐熱衝撃性を考慮すれば出来る限り熱膨張の少ない材料が好ましい為に、強度は大であるが熱膨張係数は小あるいは全く熱膨張をしないという材料があれば好都合である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は強度は大で、熱膨張が小あるいは全く熱膨張をしない材料の原産としたり、又それ單味で加熱により収縮する部材として用いる負の熱膨張係数を有するガラスの製造法を提供する事を目的とする。

(問題点を解決する為の手段)

上記本発明の目的を達成する為の手段は次の如くである。即ち Al_2O_3 粉末 14～30重量%、 Li_2O 粉末 7～15重量%、西部火山ガラス質堆積物粉末からなる配合の混合粉末を、加熱溶融した後、歪除去処理を施し、更に 550～800°C の温度下で 12～24 時間再加熱した後徐冷することを特徴とする負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスの製造法である。

上記混合粉末中の Al_2O_3 や Li_2O は、ガラス中にユーカリプティト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) やロースボデューメン ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) 結晶の生成過程、及びこれらの結晶の相転移時の収縮性を利用して負の熱膨張係数を有するガラスを得る為であり、 Al_2O_3 14 重量%未満あるいは Li_2O 7 重量%未満では必要な量の上記結晶の生成がなく、一方 Al_2O_3 が 30 重量%を超えると融点が高くなり過ぎ、又 Li_2O が 15 重量%を超えると融点が低下し過ぎ結晶が粗大化し得られるガラスの強度低下が激しい為に、 Al_2O_3 は 14～30 重量%、 Li_2O は 7～15 重量%が望ましい。

又再加熱時の温度及び時間は、後述する実施例の結果から出来る限り短時間処理でしかも得られるガラスの熱膨張係数が負の値となる範囲で選定した。

(実施例及び作用)

以下本発明の実施例を示す。

実施例1

この実施例は、火山ガラス質堆積物として鹿児

島県吉田町に産する所謂吉田シラスを用いた。その吉田シラスの化学組成を下記第1表に示す。この様な吉田シラスの未洗品粉末 63.56g に対し、市販 Al_2O_3 粉末 31.61g、市販 Li_2O 11.08g を調合して混合粉末を得た。該混合粉末の化学組成を同じく下記第1表に示す。

第1表

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
吉田シラス	75.02	13.93	1.94	1.68	0.51
混合粉末	44.55	37.81	1.15	0.87	0.30

(重量%)				
Na_2O	K_2O	Li_2O	計	
3.83	3.14		100	
2.27	1.87	11.08	100	

なお上記混合粉末は、吉田シラス 59.39 重量%、 Al_2O_3 29.53 重量%、 Li_2O 11.08 重量%の組合せとなる。

この様な組成の混合粉末を、白金皿に入れ電気

炉内で 1600°C、1 時間加熱溶融しカレットを造り該カレットを $74\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、再び白金皿に入れ電気炉内で 1600°C、1 時間加熱溶融した後歪除去処理を行った。この歪除去処理は、上記電気炉とは別の予め 500°C に保持した炉内に収納されたステンレス容器内にコーケス粉を入れ、該コーケス粉の中にカーボン製底板及びカーボン製の分割式側板用仕切板を入れそれら底板と仕切板とにより囲まれる内部空間に、上記白金皿内の溶融状混合物を注入し、施設状態下に 30 分間保持後徐冷するという方法を採った。

この様にして得られたガラスを切断、研磨して $5 \times 5 \times 15(\text{mm})$ の試料を作り、その後 500～800°C の各点に 12 時間及び 24 時間保持した後徐冷した製品の熱膨張係数を図面に示す。

この図面に示す結果から、24 時間保持の場合は 550°C で、熱膨張係数は負の値となり、580～600°C 間でその絶対値が最も大きくなり、以後温度を上げるに従って絶対値が序々に小さくなっているが、800°C 近いはいずれも負の値を示している事、

及び12時間程の場合には24時間の場合と比し、全体的に高温側へ移行し、かつ熱膨張係数の絶対値は小となつてはいるが、800°C迄はいずれも負の値を示している事が判る。

実施例2.

上記第1表に示した吉田レラス末水洗品粉末86.07g、市販 Al_2O_3 粉末15.41g、市販 Li_2O 粉末8.03gを調合し下記第2表に示す如き組成の混合粉末を得た。

第2表

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
58.98	25.02	1.53	1.28	0.40	3.01

(重量%)		
K_2O	Li_2O	計
2.47	7.33	100

なお上記混合粉末は、吉田シラス78.6重量%、 Al_2O_3 14.1重量%、 Li_2O 7.3重量%の組み合わせとなる。

仅掲する事が要求される部材への応用が出来るものである。

4. 図面の簡単な説明

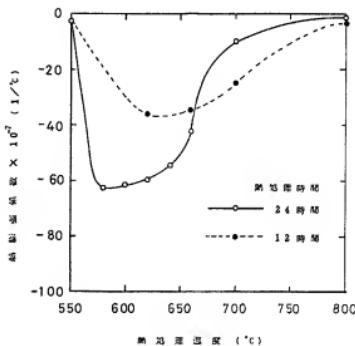
図面は本発明実施例1で得たガラスの熱膨張係数を示すグラフ。

この様な組成の混合粉末を、上記実施例1と同一条件下に、加熱溶解してカレットを得る→カレットを粉砕し再び加熱溶解→濁除去処理→徐冷して得たガラスから、同じく $5 \times 5 \times 15(\text{mm})$ の試料を作り、該試料を600°C、24時間再加熱した後に徐冷して得た製品につき、その熱膨張係数を測定した結果、 $-18 \times 10^{-7} / \text{°C}$ であった。

(発明の効果)

以上述べて來た如く、本発明によれば従来では存在しなかった他の熱膨張係数を有するガラスを得る事が出来る。従ってこのガラス、再度粉砕し通常の正の熱膨張係数を有するガラスやセラミック粉と適量組合せた原料粉末を焼結すれば、その組み合わせに応じ熱膨張が非常に少ないあるいは全く熱膨張をしない焼結体を得る事が可能で、その焼結体の強度は本発明方法で得られるガラスに組み合わせる相手材により維持すればよいので高強度の焼結体を得る事も出来る。

従って温度変化によりその寸法精度が変化しない事が要求される部材、又は逆に温度上昇に伴い



特許出願人 工業技術院長（他1名）
復代理人 有吉 敏明

第1頁の続き

②発明者 伊地知 正勝 鹿児島県鹿児島市照国町6番22号 株式会社伊地知種鶏場
内
②発明者 浜崎 廣教 鹿児島県鹿児島市照国町6番22号 株式会社伊地知種鶏場
内